

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen

I. Einfluß der Temperung auf die äußere Struktur der Filme

Von R. SUHRMANN, R. GERDES * und G. WEDLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover
(Z. Naturforsch. 18a, 1208—1211 [1963]; eingegangen am 20. August 1963)

Ni-Filme von ca. 3μ , $1,5 \mu$ und 120 bis 560 \AA Schichtdicke werden im Ultrahochvakuum auf Duranglasplatten bei 293° oder 77°K aufgedampft und ihre Oberfläche im Abdruckverfahren im Elmiskop I abgebildet. Von den dünnen Filmen werden gleichzeitig Durchstrahlungsaufnahmen hergestellt. Die Abhängigkeit der Struktur und der Korngröße von Aufdampf- und Temperungs-temperatur wird ermittelt. Die Kristallite werden an der Außenseite im allgemeinen durch Würfel- und Oktaederflächen begrenzt, die häufig parallel zur Filmoberfläche liegen. Von einer Temperungs-temperatur von 100°C ab zeigen die Kristallite der bei 77°K aufgedampften Ni-Filme die Tendenz, durch Zusammenwachsen große Kristallite zu bilden. Je dünner der bei 77° oder 293°K aufgedampfte Film ist, um so kleiner sind die beobachteten Kristallite. Die Kontrastverhältnisse bei den Durchstrahlungsaufnahmen werden im wesentlichen nicht durch verschiedene Dicke der Kristallite, sondern durch verschiedenartige BRAGGSche Reflexion hervorgerufen.

Bei der Deutung von Chemisorptionserscheinungen an aufgedampften Metallfilmen spielt die Kenntnis der äußeren Struktur der Filme und ihre Beeinflussung durch Kondensations- und Temperungs-temperatur sowie die Orientierung der Filme eine wesentliche Rolle. Im folgenden wird über das Studium dieser Eigenschaften an Filmen von spektral-reinem Nickel (Johnson, Matthey, Co. Ltd. London) berichtet, die im Ultrahochvakuum entweder bei 77°K oder Raumtemperatur aufgedampft und bei verschiedenen hohen Temperaturen getempert wurden.

Strukturuntersuchungen an Nickelfilmen führte bereits BEECK¹ durch an über 1000 \AA dicken Schichten. Im Hochvakuum aufgedampfte Filme zeigten erst von $10\,000$ Atomlagen Schichtdicke ab eine schwache Orientierung. SACHTLER² stellte an Nickelschichten von etwa $1,5 \mu$, die bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen aufgedampft wurden, eine Orientierung mit der $\{110\}$ -Fläche parallel zur Unterlage fest. GANDAIS³ beobachtete keine bevorzugte Ausrichtung der Kristallite, ANDERSON und Mitarbeiter⁴ konnten an Filmen von 200 bis 1000 \AA , die bei 273°K aufgedampft wurden (10^{-7} Torr), keinerlei bevorzugte Orientierung der Kristallite beobachten.

Experimentelles

Zum Aufdampfen der Ni-Filme diente eine Ultrahochvakuumapparatur aus Jenaer Geräteglas 20, mit

* Vgl. R. GERDES, Dissertation, Hannover 1963.

¹ O. BEECK, A. WHEELER u. A. E. SMITH, Phys. Rev. (2) **55**, 601 [1939]; A. E. SMITH u. O. BEECK, ebenda.

² W. M. H. SACHTLER, G. DORGELO u. W. VAN DER KNAAP, J. Chim. Phys. **51**, 491 [1954].

der nach mehrtägigem Ausheizen ein Vakuum von 10^{-9} bis 10^{-10} Torr erreicht wurde. Die Aufdampfzelle aus Duranglas 50 enthielt zwei Ni-Wendeln, von denen aus die auf dem Gefäßboden liegenden 8 bis 10 Duranglasplatten von $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ bedampft wurden. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug bei den dickeren Filmen 3 bis $6 \cdot 10^{16}$ Atome pro cm^2 und pro Minute, bei den Filmen von 100 bis 600 \AA $0,6$ bis $2 \cdot 10^{16}$ Atome pro cm^2 und pro Minute. Die Schichtdicke wurde über zwei an der Innenwand der Zelle angeschmolzene Platinkontakte kontrolliert und später chemisch ermittelt. Ein Unterschied zwischen der Struktur der Filme auf den Glasplatten und auf der Zellenwand bestand nicht.

Oberflächenabdrücke wurden durch Simultanbedampfung mit Kohlenstoff-Platin hergestellt, indem man zunächst unter $\alpha = 20^\circ$ bis 30° beschattete und anschließend senkrecht mit Kohlenstoff bedampfte bis zu etwa 100 \AA Schichtdicke. Der Abdruckfilm wurde durch verdünnte Salpetersäure von der Unterlage getrennt und nach dem Einbringen in das Elmiskop mittels Durchstrahlung abgebildet.

Für Durchstrahlungs- und Beugungsaufnahmen wurden die Nickel-Filme von der Unterlage abgelöst. Da mit 5-proz. Flußsäure abgelöste Nickel-Filme im Elektronenbeugungsdiagramm deutliche Nickeloxid-Interferenzen erkennen ließen, wurde zur Ablösung von der Glasunterlage eine andere Methode verwendet. Man bedampfte den auf der Glasplatte befindlichen Film zunächst mit einer dünnen Kohlenstoffsschicht oder man tauchte die Platte in eine 0,05-proz. Lösung von Movital (Farbwerke Hoedst) in Chloroform. Auf den Stabilisierungsfilm brachte man eine mehrere Millimeter dicke Zaponlackschicht, die über Nacht trocknete. Den dicken

³ M. GANDAIS, Rev. d'Optique **40**, 101 [1961].

⁴ J. R. ANDERSON u. B. G. BAKER, J. Phys. Chem. **66**, 482 [1962]; J. R. ANDERSON, B. G. BAKER u. J. SANDERS, J. Catalysis **1**, 443 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Kunststoff-Film ritzte man mit einer Rasierklinge längs der Kanten der Glasplatte ein. Der aus Nickel, Kohlenstoff oder Movital und Zaponlack bestehende Film konnte dann leicht vom Glas abgehoben werden. Er wurde in Quadrate von zwei Millimeter Kantenlänge zerschnitten und der Zaponlack in n-Butylacetat von Trägerfilm und Nickelschicht abgelöst. Elektronenbeugungsaufnahmen von so präparierten Ni-Filmen zeigten nur einen äußerst schwachen Nickeloxid-Beugungsring.

Die Abdruckfilme wurden in dem Vakuum-Bedampfungsgerät, die elektronenmikroskopischen Aufnahmen mit dem Elmiskop I der Firma Siemens & Halske, Berlin, hergestellt. Bei den in dieser und der folgenden Mitteilung gezeigten Bildern handelt es sich bei Durchstrahlungs- und Elektronenbeugungsaufnahmen um photographische Abzüge, die unmittelbar von den erhaltenen Negativen gemacht wurden. Bei den Oberflächenabdrücken wurde dagegen zunächst einmal umkopiert, so daß Stellen geringer Elektronenintensität hell erscheinen. Um eine stärkere Erwärmung der abzubildenden Stelle des Films zu vermeiden, wurde der Elektronenstrahl nur während der Belichtung fixiert. Die Belichtungszeit betrug bei Durchstrahlungsbildungen 1 bis 4 sec, bei Beugungsaufnahmen 0,5 sec.

Versuchsergebnisse

1. Glasoberflächen

Zunächst wurde die Oberfläche der als Träger der Ni-Filme verwendeten Duranglasplatten nach der Behandlung mit siedender Chromschwefelsäure und dem Ausheizen bei 350 bis 400 °C nach dem Abdruckverfahren studiert. Das Ausheizen erfolgte in der Vakuum-Bedampfungskammer auf einem Molybdänblech 24 Stunden lang. Anschließend wurde ohne vorheriges Belüften mit Kohle-Platin bedampft.

Abb. 1 * und 2 zeigen Abdrücke von so behandelten Oberflächen. Man erkennt geringe Unebenheiten, die von der Herstellung der Platten aus Duranglasrohren herrühren dürften. Abb. 2 zeigt eine schwache Kratzspur. Nach dem Ausheizen erscheint die Oberfläche rauher als vorher.

Da beim Herauslösen von *Wolfram*-Filmen heiße Natronlauge verwendet wird, studierte man auch deren Einfluß auf die Oberflächenstruktur. Auch in diesem Fall behandelte man die Glasplatte nach der Einwirkung der Natronlauge mit Chromschwefelsäure. Die Glasoberfläche erscheint jetzt stark angeätzt (Abb. 3). Eine Kratzspur ist weitgehend eingeebnet.

2. Nickelfilme von 3 μ Schichtdicke

Der bei 293 °K aufgedampfte Film, dessen Abdruck Abb. 4 zeigt, besteht aus Kristalliten von wenig verschiedener Größe, im Durchschnitt etwa 0,26 μ maximaler Längsausdehnung. Besonders große aus der Schicht herausragende Kristalle sind nicht zu erkennen. Parallel zur Schichtebene haben sich oft Sechseckflächen ausgebildet, die teilweise verzerrt erscheinen. Quadratische Kristallflächen oder Kristallecken sind seltener. In Abb. 5 ist die gleiche Filmoberfläche stark vergrößert abgebildet. Die Rauigkeit der Kristallflächen ist offensichtlich auf die Körnigkeit des Bedampfungsmaterials zurückzuführen.

Wie zu erwarten, ist ein bei 77 °K aufgedampfter Film feinkristalliner (Abb. 6), auch wenn er bei 293 °K getempert wurde; die Korngröße beträgt im Durchschnitt 0,13 μ . Durch das Tempern wurde sein Ordnungszustand zwar vergrößert, wie die beträchtliche Abnahme des elektrischen Widerstands erkennen läßt⁵, aber die Kristallite sind nicht in dem Maße gewachsen wie die bei 293 °K aus dem Dampf entstandenen. Bei höheren Aufdampftemperaturen führt die größere Atombeweglichkeit zu einem stärkeren Wachstum der großen Keime auf Kosten der kleinen.

Wird ein bei 77 °K aufgedampfter Film bei 373 °K getempert, so erfolgt eine deutliche Rekristallisation (Abb. 7). Die Kristallite wachsen um so stärker zusammen, je höher die Temperungstemperatur ist. Nach dem Tempern bei 473 °K (Abb. 8) z. B. sind einzelne Stellen des Films schon weitgehend eingeebnet und nach dem Tempern bei 673 °K (Abb. 9) haben sich großflächige Körner von etwa 3 μ und von geringer Rauigkeit ausgebildet, bei denen sich einzelne Kristallite, aus denen sie zusammengewachsen sind, nur noch als schwache Buckel abzeichnen. Die Temperungsdauer spielt bei der hohen Temperungstemperatur von 673 °K eine untergeordnete Rolle, denn Tempern von nur einer Stunde Dauer ergab das gleiche Bild wie zehnstündiges Tempern.

3. Nickelfilme von 1,5 μ Schichtdicke

Filme von 1,5 μ Schichtdicke hatten etwas kleinere Kristallite als die 3 μ dicken Filme; die bei 293 °K aufgedampften eine Kristallitgröße von etwa 0,19 μ . Bei den dünneren Filmen erkennt man be-

* Abb. 1 bis 18 auf Tafel S. 1210 a – d.

⁵ R. SUHRMANN u. G. BARTH, Z. Phys. 163, 133 [1936].

reits bei 293 °K Aufdampftemperatur, wie die Kristallite während des Aufdampfens zusammenwachsen. Hierbei entstehen größere Körner, die an der Oberfläche entweder von Sechseck- oder Würfelflächen begrenzt sind (Abb. 10 und 11). In Abb. 11 sind die einzelnen Kristallite um etwa den gleichen Winkel ein wenig gegen die Schichtebene geneigt.

Beim Zusammenwachsen (Abb. 10) treten Terrassen mit einer Stufenhöhe von 20 bis 30 Å auf. Dabei füllen die auftreffenden Atome die Bereiche zwischen den Kristalliten aus. Die Terrassenbildung erfolgt parallel zu den Sechseckflächen. Da bei kubisch flächenzentrierten Metallen die {111}-Flächen als Gleitebenen der Gitterbausteine vor den {110}- und den {100}-Flächen energetisch begünstigt sind, werden die Sechseckflächen {111}-Flächen sein, denn die Gleichgewichtsform ist eine Kombination von Oktaeder und Würfel⁶ und an einem solchen Kuboktaeder (Abb. 12 a) können bei oktaedrischem Habitus Sechseckflächen entstehen (Abb. 12 b). Die Kristallite haben in diesem Fall eine [111]-Orientierung.

Man könnte sich die Sechseckflächen auch durch Verzerrung des Kuboktaeders in [010]-Richtung entstanden denken (Abb. 12 c). {100}-Flächen sind jedoch bei kubisch flächenzentrierten Metallen als Gleitebenen wenig wahrscheinlich, so daß diese Deutung wegfallen dürfte. Dagegen kommt der in Abb. 12 d angedeutete würfelförmige Habitus des Kuboktaeders für die Bildung der hexaedrischen Kristallite in Abb. 11 in Betracht. Hier liegen die {100}-Flächen bis auf den geringen Neigungswinkel in Richtung der Schichtebene. Eine Terrassenbildung ist in Abb. 11 im Gegensatz zu Abb. 10 nicht zu bemerken. Es sind nur wenige große Stufen vorhanden, bei denen nicht genau festzustellen ist, welchen Winkel sie mit der {100}-Fläche bilden.

4. Nickelfilme von 100 bis 600 Å Schichtdicke

Filme mit einer Schichtdicke von einigen hundert Å können im Elektronenmikroskop durchstrahlt werden; bei ihnen wurden daher sowohl Aufnahmen der Filmoberfläche als auch Durchstrahlungsaufnahmen hergestellt.

Abb. 13 a zeigt die Oberfläche eines bei 293 °K aufgedampften nicht getemperten Ni-Films. Die Kristallite sind wegen ihrer geringen Größe nur als kleine Erhebungen im Oberflächenabdruck zu erkennen.

Die Beweglichkeit der auftreffenden Atome war jedoch so groß, daß sie sich längs der Glasrillen zu größeren Körnern zusammenfanden und so die Rillen sowie eine Unebenheit der Glasoberfläche „dekorierten“. Die Durchstrahlungsaufnahme dieses Films (Abb. 13 b) beweist, daß der Film tatsächlich aus zahlreichen etwa 200 Å großen zusammenhängenden Kristalliten besteht, deren Größe den kleinen Erhebungen in Abb. 13 a entspricht.

Nach ANDERSON⁴, der ähnliche Versuche durchführte, sollen sich die Kristallite kaum untereinander berühren. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß dieser Autor bei 10⁻⁷ Torr aufdampfte und die Filme mit *Flußsäure* von der Glasunterlage ablöste. Dem widerspricht nicht, daß er die Zwischenräume bei hochgetemperten Filmen *nicht* fand, da feinkristalline Körper im allgemeinen von Säuren leichter gelöst werden als größer kristalline.

Einen sehr feinkristallinen Aufbau zeigt der bei 77 °K aufgedampfte und bei 293 °K eine Stunde lang getemperte Film in Abb. 14 a und b. Auch nach Temperung bei 373 °K bleibt die feinkristalline Struktur erhalten (Abb. 15 a und b). Dagegen besteht der bei 673 °K eine Stunde lang getemperte Film in Abb. 16 a aus großen Kristalliten. Sie weisen häufig Stufen auf, die ihre Richtung unter einem Winkel von 120° ändern. Sie müßten also von {111}-Flächen gebildet werden. Daneben sind auch Stufen zu erkennen, die miteinander einen Winkel von 60° bilden. Die Durchstrahlungsaufnahme in Abb. 16 b bestätigt die Größe der Kristallite in 16 a. Die dunklen Extinktionssäume an den Korngrenzen der Kristallite bilden ebenfalls Winkel von 60° und 120°, sie dürften also größtenteils die in den Abdruckaufnahmen gefundenen Stufen darstellen. Teilweise sind auch Winkel von 90° und 135° vorhanden, bei denen es sich um Würfelflächen handeln dürfte (vgl. Abb. 12).

Die Kristallite der durchstrahlten Filme ergeben entweder eine helle (A) oder eine dunkle Fläche (B) im Durchstrahlungsbild. Dazwischen liegen abgestufte Übergänge (C). ANDERSON⁴ führt diesen Kontrast auf die unterschiedliche Dicke der Kristallite und die dadurch bedingte unterschiedliche Elektronenabsorption zurück. Der Fall C läßt sich hierdurch deuten. Die Fälle A und B werden jedoch im allgemeinen durch verschiedenartige BRAGGSche Reflexion hervorgerufen. Wegen der kleinen Wellenlänge der Elektronen nehmen die Glanzwinkel auch nur sehr kleine Werte an. Die Wahrscheinlichkeit, daß der

⁶ I. N. STRANSKI u. R. KAISCHEW, Z. phys. Chem. B, 26, 312 [1934].

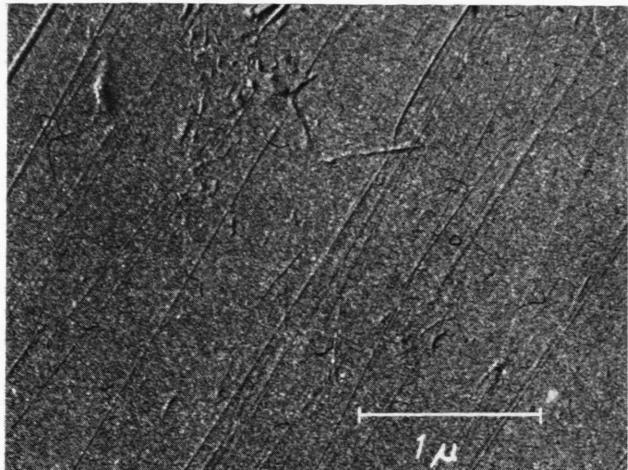


Abb. 1. Gereinigte Glasoberfläche, bei 400°C ausgeheizt; Beschleunigungsspannung $U=80\text{ kV}$; Elektronenstromstärke $I=1\text{ }\mu\text{A}$; $\alpha=30^{\circ}$.

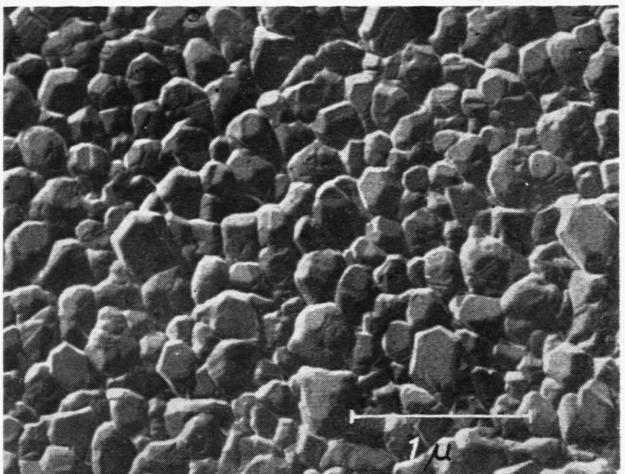


Abb. 4. $3,1\text{ }\mu$ dicker Ni-Film, bei 293°K aufgedampft, nicht getempert; $U=80\text{ kV}$; $I=2\text{ }\mu\text{A}$; $\alpha=20^{\circ}$.

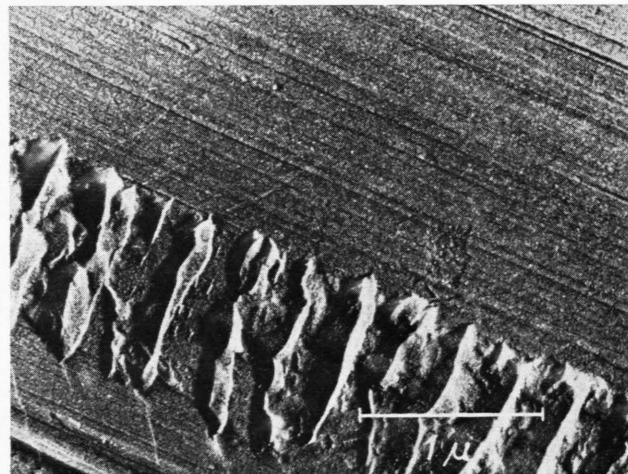


Abb. 2. Gereinigte Glasoberfläche mit Kratzspur, bei 400°C ausgeheizt; $U=80\text{ kV}$; $I=2\text{ }\mu\text{A}$; $\alpha=30^{\circ}$.

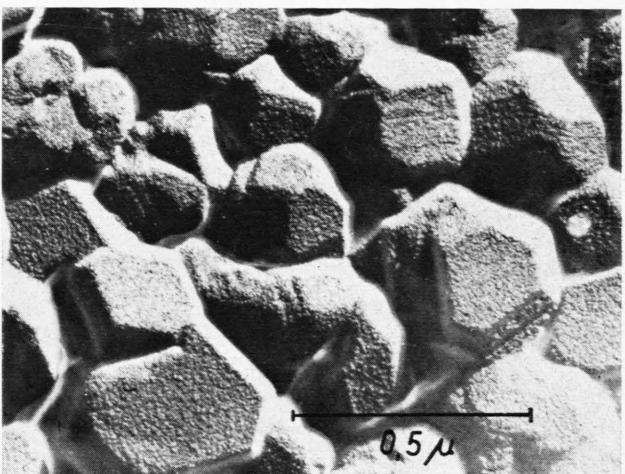


Abb. 5. $3,1\text{ }\mu$ dicker Ni-Film, bei 293°K aufgedampft, nicht getempert; stark vergrößert aufgenommen; $U=80\text{ kV}$; $I=2\text{ }\mu\text{A}$; $\alpha=20^{\circ}$.

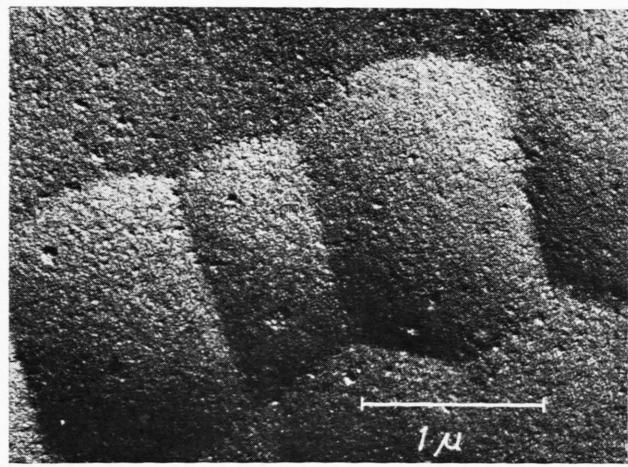


Abb. 3. Mit NaOH behandelte Glasoberfläche mit Kratzspur, bei 400°C ausgeheizt; $U=80\text{ kV}$; $I=2\text{ }\mu\text{A}$; $\alpha=30^{\circ}$.

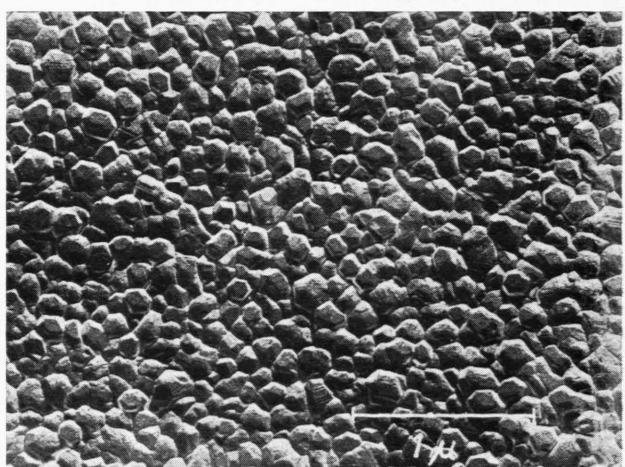


Abb. 6. $2,8\text{ }\mu$ dicker Ni-Film, bei 77°K aufgedampft, vor dem Bedampfen eine Stunde bei 293°K getempert; $U=60\text{ kV}$; $I=4\text{ }\mu\text{A}$; $\alpha=20^{\circ}$.

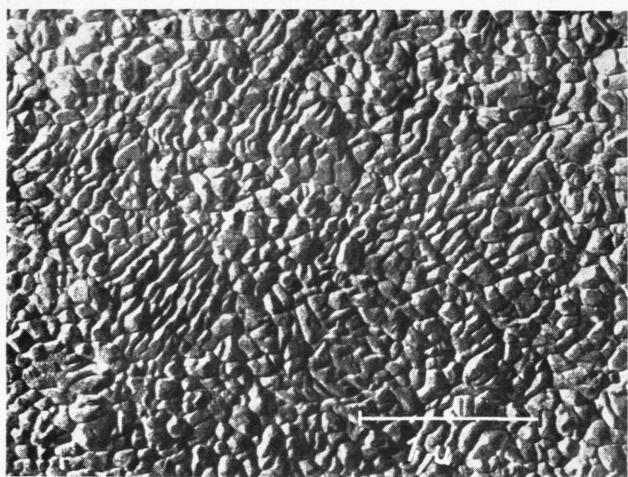


Abb. 7. 2,7 μ dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, vor dem Bedampfen eine Stunde bei 373 °K getempert; $U=60$ kV; $I=3 \mu\text{A}$; $\alpha=18^\circ$.

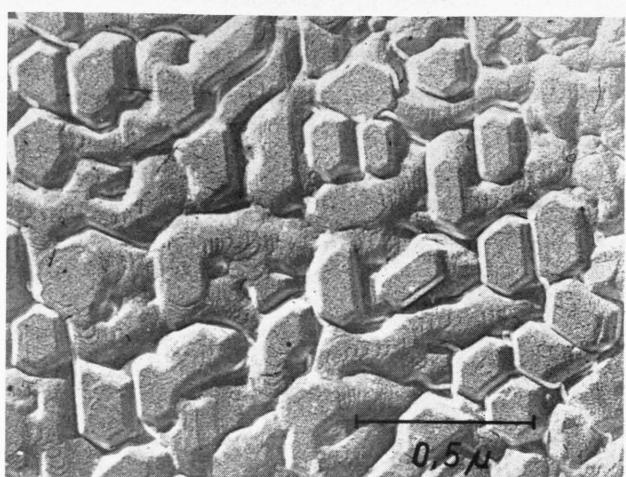


Abb. 10. 1,5 μ dicker Ni-Film, bei 293 °K aufgedampft, nicht getempert; $U=80$ kV; $I=8 \mu\text{A}$; $\alpha=20^\circ$.

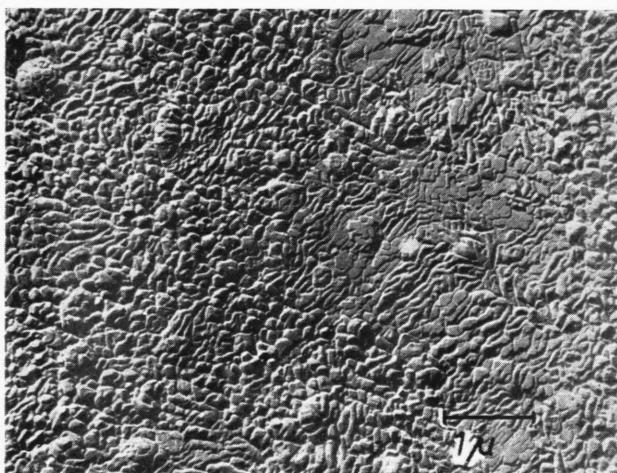


Abb. 8. 3,5 μ dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, vor dem Bedampfen eine Stunde bei 473 °K getempert; $U=80$ kV; $I=3 \mu\text{A}$; $\alpha=20^\circ$.

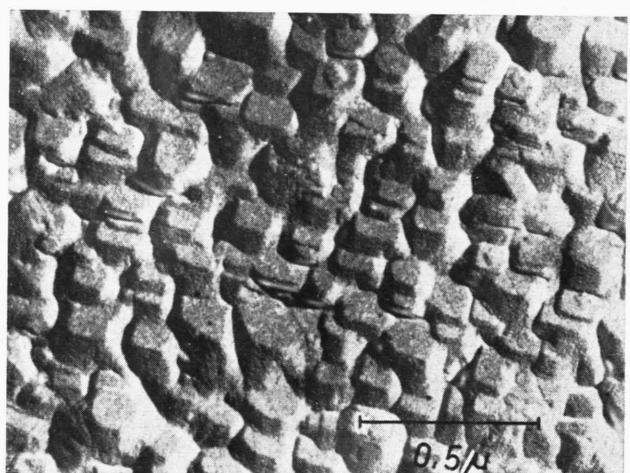


Abb. 11. 1,5 μ dicker Ni-Film, bei 293 °K aufgedampft, nicht getempert; $U=80$ kV; $I=8 \mu\text{A}$; $\alpha=20^\circ$.

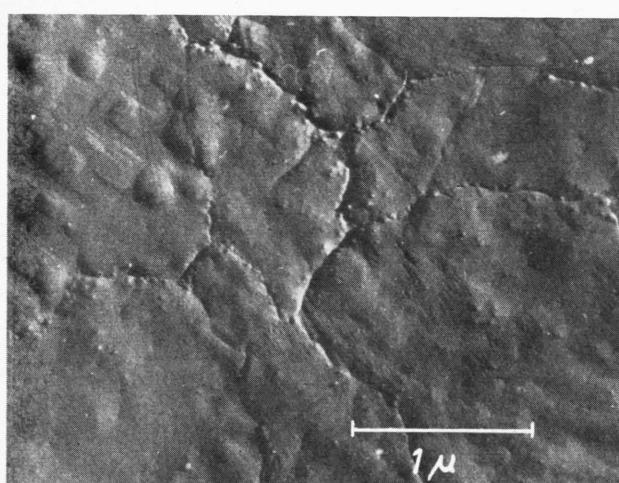


Abb. 9. 2,5 μ dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, vor dem Bedampfen 10 Stunden bei 673 °K getempert; $U=80$ kV; $I=2 \mu\text{A}$; $\alpha=20^\circ$.

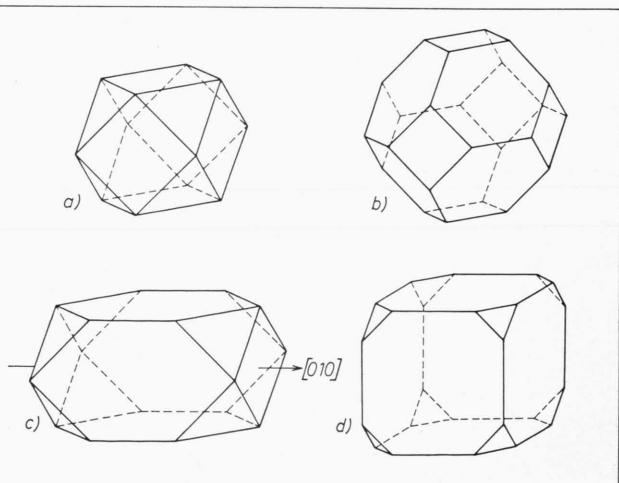


Abb. 12. a) Kuboktaeder, b) Kuboktaeder mit oktaedrischem Habitus, c) Kuboktaeder, d) Kuboktaeder mit hexaedrischem Habitus.

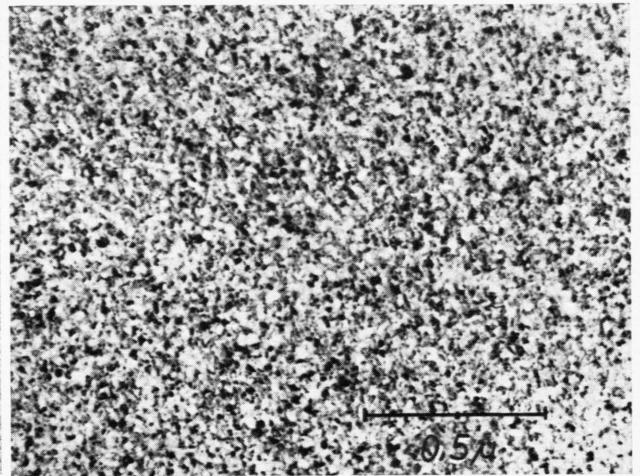
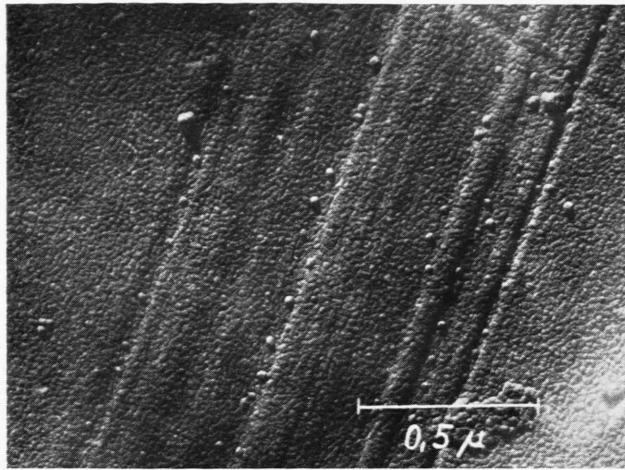


Abb. 13. 120 Å dicker Ni-Film, bei 293 °K aufgedampft, nicht getempert. a) Oberflächenabdruck; $U=80 \text{ kV}$; $I=6 \mu\text{A}$; $\alpha=18^\circ$. b) Durchstrahlungsaufnahme; $U=80 \text{ kV}$; $I=4 \mu\text{A}$.

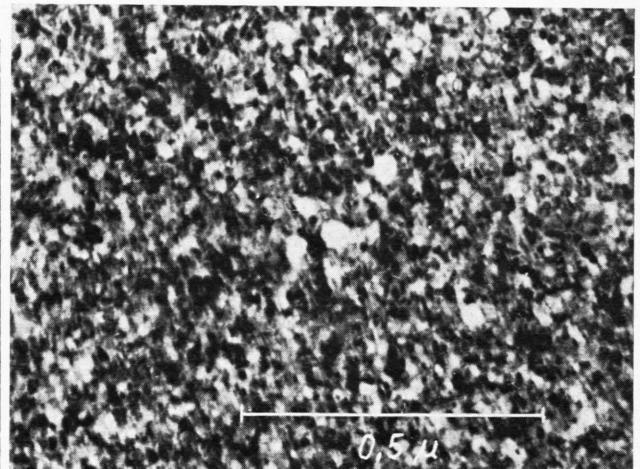
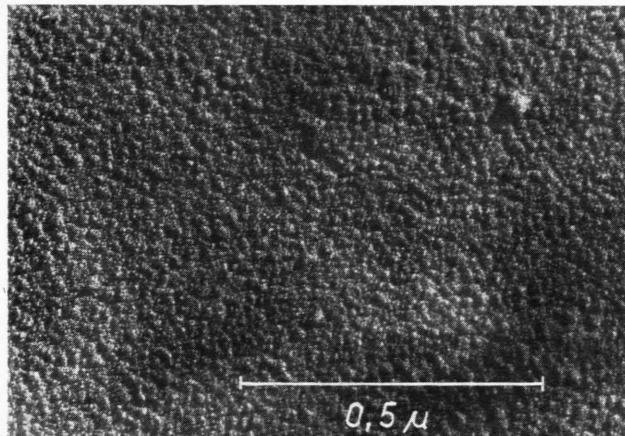


Abb. 14. 250 Å dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, bei 293 °K getempert; a) Oberflächenabdruck; $U=80 \text{ kV}$; $I=8 \mu\text{A}$; $\alpha=15^\circ$. b) Durchstrahlungsaufnahme; $U=80 \text{ kV}$; $I=5 \mu\text{A}$.

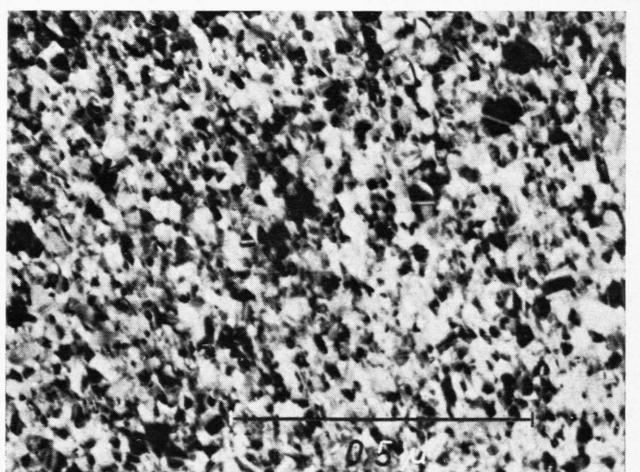
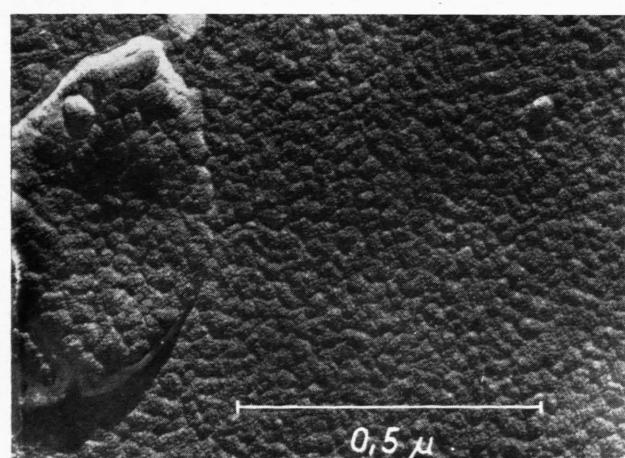


Abb. 15. 260 Å dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, bei 373 °K getempert. a) Oberflächenabdruck; $U=80 \text{ kV}$; $I=6 \mu\text{A}$; $\alpha=15^\circ$. b) Durchstrahlungsaufnahme; $U=80 \text{ kV}$; $I=2 \mu\text{A}$.

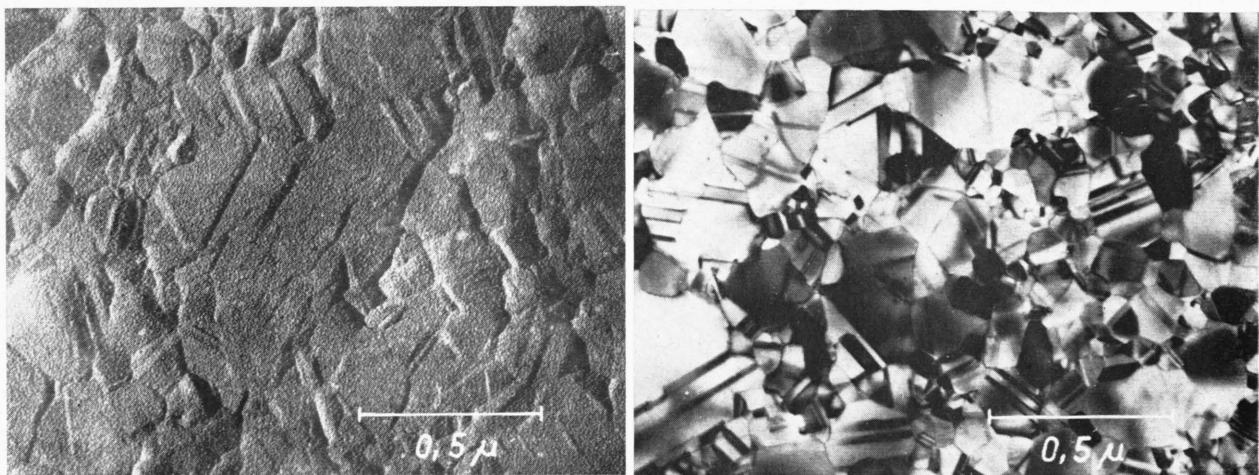


Abb. 16. 170 Å dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, bei 673 °K getempert. a) Oberflächenabdruck; $U=80$ kV; $I=5$ μ A; $\alpha=18^\circ$. b) Durchstrahlungsaufnahme; $U=80$ kV; $I=10$ μ A.

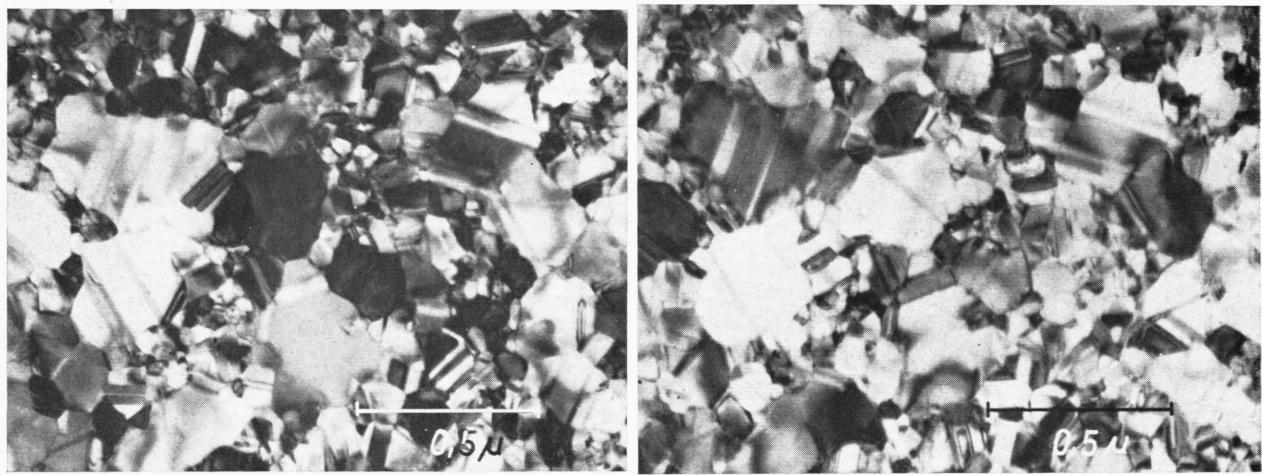


Abb. 17. 560 Å dicker Ni-Film, bei 77 °K aufgedampft, bei 673 °K getempert; $U=80$ kV; $I=4$ μ A. a) Vor, b) nach Kippen des Objekts um 10° gegen den Elektronenstrahl.

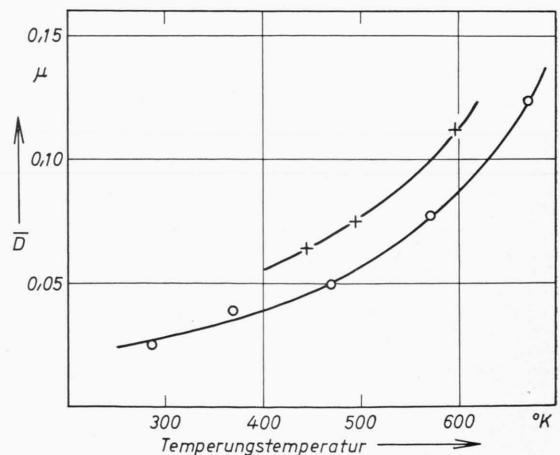
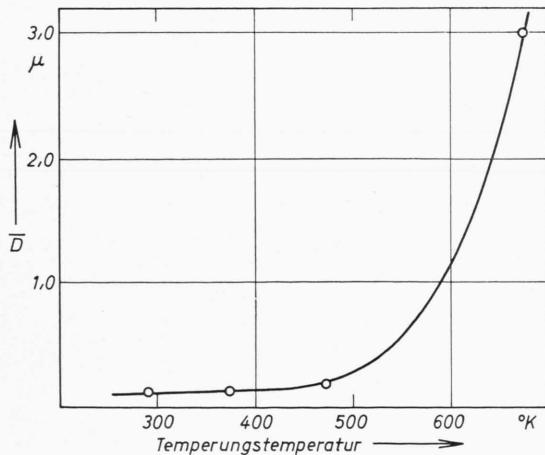


Abb. 18. Mittlere Kristallitgröße D in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur. a) Filmdicke 2 bis 3 μ ; b) Filmdicke 100 bis 500 Å (—x— röntgenographisch ermittelte Werte).

einfallende Strahl für bestimmte Orientierungen eines Kristalls mit einer Netzebenenschar einen Winkel in der Größenordnung des BRAGGSchen Winkels bildet, ist daher groß. Da die abgebeugten Strahlen wegen der kleinen Objektiv-Aperturlblende nicht mehr auf den Leuchtschirm gelangen, entsprechen die dunklen Flächen Kristalliten in reflexionsfähiger Stellung. Dies zeigen auch die Abb. 17 a und b, auf denen eine identische Stelle eines Ni-Films bei verschiedener Neigung gegen den Elektronenstrahl abgebildet wurde. Bei fast allen Kristalliten ändern sich durch das Kippen um 10° die Kontrastverhältnisse.

⁷ R. SUHRMANN, G. WEDLER, H.-G. WILKE u. G. REUSMANN, Z. phys. Chem. N. F. **26**, 85 [1960].

5. Kristallitgröße

Aus den bei verschiedenen dicken Filmen erhaltenen Abdruck- und Durchstrahlungsaufnahmen wurden die mittleren Kristallitgrößen \bar{D} bestimmt und in Abb. 18 als Funktion der Temperungstemperatur (T.T.) aufgetragen. Man erkennt nun quantitativ, daß \bar{D} bei den dickeren Filmen (18 a) erst bei einer T.T. von über 500°K stärker zunimmt, während sich die Kristallite der dünneren Filme (18 b) schon von 373°K ab in stärkerem Maße vergrößern. Der Verlauf der elektronenmikroskopisch gewonnenen \bar{D} -Werte in Abb. 18 b stimmt überein mit dem röntgenographisch früher erhaltenen⁷.

Die Verfasser danken dem Ministerium für wissenschaftliche Forschung, das die vorliegenden Untersuchungen in großzügiger Weise unterstützte.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen

II. Oberflächenrauhigkeit und Orientierung der Filme

Von R. SUHRMANN, R. GERDES * und G. WEDLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover
(Z. Naturforsch. **18a**, 1211—1214 [1963]; eingegangen am 20. August 1963)

Die Ausmessung von Stereoaufnahmen der Oberflächenabdrücke von Ni-Filmen führt zu Rauheitsfaktoren in der Größe der aus Adsorptionsmessungen erhaltenen. Die aus Elektronen-Beugungsaufnahmen der Filme berechnete Gitterkonstante verringert sich mit abnehmender Temperungstemperatur. Die Filme zeigen eine mit zunehmender Temperungstemperatur stärker hervortretende [111]-Orientierung. Filme von etwa 60 \AA Schichtdicke lassen keine Textur erkennen. Bei höher getemperten Filmen von ca. 3μ Dicke werden Kristallite mit {001}-, {011}-, {111}- und {112}-Flächen parallel zur Unterlage nachgewiesen.

1. Oberflächenrauhigkeit

Die Oberflächenrauhigkeit f_r von aufgedampften Filmen lässt sich im allgemeinen nach der BET-Methode nur schwer bestimmen, da die insgesamt zur Verfügung stehende Oberfläche im Verhältnis zur Oberfläche von Pulvern nur sehr klein ist.

Eine Methode zur Ermittlung von f_r liefert zwar die Änderung des elektrischen Widerstands ΔR oder des Austrittspotentials $\Delta \Phi$ des Films bei der Adsorption von Fremdmolekülen, falls keine stärkere Bindung der adsorbierten Molekel an einzelne Ober-

flächenatome vorliegt und der Flächenbedarf der adsorbierten Molekülen bekannt ist, z. B. bei der Adsorption von Kohlendioxid¹ (bei 195°K) oder Benzol² (bei 77°K) an Nickelfilmen. Auch die Film-dickenabhängigkeit der adsorbierten Menge und der Widerstandsänderung kann zur Bestimmung von f_r herangezogen werden^{3, 4}.

Es erschien jedoch wünschenswert, das Ergebnis dieser indirekten Methoden elektronenmikroskopisch nachzuprüfen. Hierzu konnten die in der vorangegangenen I. Mitteilung erhaltenen Abdrücke von Filmen verwendet werden, soweit Stereoaufnahmen vor-

* Vgl. R. GERDES, Dissertation, Hannover 1963.

¹ R. SUHRMANN, G. SCHWANDT u. G. WEDLER, Z. phys. Chem. N. F. **35**, 47 [1962].

² R. SUHRMANN, G. KRÜGER u. G. WEDLER, Z. phys. Chem. N. F. **30**, 1 [1961].

³ MAHMOUD FOUD, Dissertation, Hannover 1963.

⁴ U. RICHTER, unveröffentlicht.